

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-103171

(43)Date of publication of application : 18.04.1995

(51)Int.Cl. F04C 29/02

(21)Application number : 05-249504

(71)Applicant : DAIKIN IND LTD

(22)Date of filing : 05.10.1993

(72)Inventor : KITAURA HIROSHI

KOMORI KEIJI

KANAYAMA TAKUJI

UEDA SHUSAKU

YOSHII TOSHIAKI

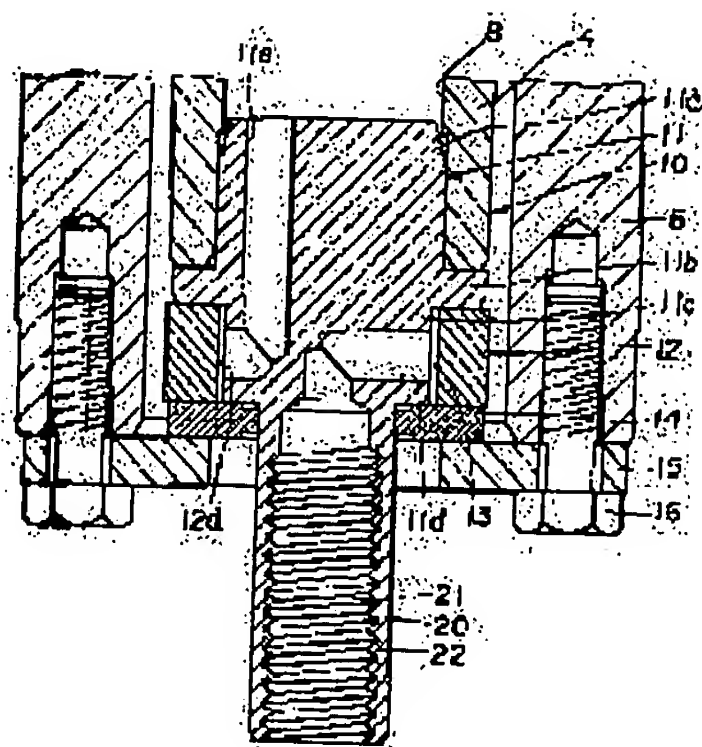
AKAGAWA TOMOYUKI

(54) REFRIGERATION COMPRESSOR

(57)Abstract:

PURPOSE: To secure a theoretical oil feed quantity as well as to eliminate a shortage of feed oil by preventing a reduction in the actual oil feeding quantity from occurring even at a time when pressure in a refrigerant goes down, in time of this refrigerant being largely melted into oil as reducing any supercharging oil at the time of steady operation without varying the theoretical oil feed quantity of a displacement type lubricating pump.

CONSTITUTION: A pressurizer, consisting of, for example, an oil absorbent cylinder 20 and a spiral oil groove 22, a screw blade, a divider or the like, and pressurizing suction oil flowing in a inlet passage 11d, is installed in this inlet passage 11d of a displacement type lubricating oil 10, and any possible foaming in a refrigerant being melt in oil is reduced, thereby securing the actual oil feeding quantity.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 31.07.2000

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 特 許 公 報 (B 2)

(11) 特許出願公告番号

特公平 7 - 1 0 3 1 7 1

(24) (44) 公告日 平成 7 年 (1995) 11 月 8 日

(51) Int. Cl.⁶
C08F 2/50
G03F 7/028

識別記号 MDN

庁内整理番号 F I

請求項の数 2 (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願昭 6 3 - 1 1 7 1 8 7

(22) 出願日 昭和 6 3 年 (1988) 5 月 1 3 日

(65) 公開番号 特開平 1 - 2 8 7 1 0 5

(43) 公開日 平成 1 年 (1989) 11 月 1 7 日

特許法第 30 条第 1 項適用申請有り 昭和 6 2 年 11 月 1 3 日 社団法人日本印刷学会主催の「昭和 6 2 年度日本印刷学会秋期研究発表会」において文書をもって発表

審判番号 平 6 - 1 6 1 6

(71) 出願人 9 9 9 9 9 9 9 9
日本ペイント株式会社
大阪府大阪市北区大淀北 2 丁目 1 番 2 号

(72) 発明者 川畑 政巳
大阪府寝屋川市池田中町 1 9 番 1 7 号
日本ペイント株式会社内

(72) 発明者 原田 雅彦
大阪府寝屋川市池田中町 1 9 番 1 7 号
日本ペイント株式会社内

(74) 代理人 弁理士 青山 葆 (外 2 名)

審判の合議体
審判長 鳴井 義夫
審判官 近藤 兼敏
審判官 川上 美秀

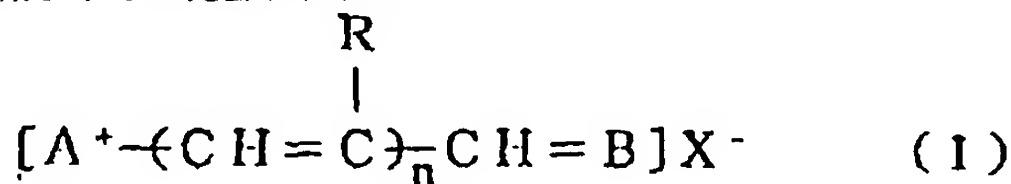
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 光重合性組成物

1

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 エチレン性不飽和二重結合を有する付加重合可能な化合物と光重合開始剤よりなる光重合性組成物



【式中、A および B はいずれも置換基を有してもよい窒素および硫黄含有複素環であり、A の窒素原子は正の電荷を有し、X⁻ はそのカウンターアニオンであり、R は水素、炭素数 1 ~ 3 のアルキル基、フェニル基またはハロゲン原子であり、n は 0 ~ 3 の整数を示す。】

で表わされるシアニン系色素と

(b) ジアリールヨードニウム塩との組合せであることを特徴とする光重合性組成物。

2

において、該光重合開始剤が

(a) 550 ~ 850 nm の間に極大吸収波長を有する式

【請求項 2】 光重合開始剤が更に式：

$\text{R}_1 - \text{Y} - \text{CH}_2\text{COOH}$ (11)

【式中、R₁ はフェニル基または置換フェニル基を示し、Y は酸素原子、硫黄原子または -NH- を示す。】

で表わされる化合物を含有する請求項 1 記載の光重合性組成物。

【発明の詳細な説明】
(産業上の利用分野)

本発明は可視光線、近赤外線に感光性を有する光重合性組成物に関する。

(従来の技術およびその課題)

近年、レーザ光源による走査露光技術の進歩によって、アルゴンレーザのような可視光線に感光する材料の開発が望まれ、そのような材料として、多くの光重合性組成物が提案されている。

しかしながら、アルゴンレーザやヘリウムネオンレーザに代表されるガスレーザに比べて非常に低コストで複雑な設備を必要としない半導体レーザが急速に普及しつつあり、また、その発振波長を近赤外域から可視域へ短波長化する研究も活発に行なわれており、近い将来、600~700nmの可視域でも実用化が可能になると考えられている。このような可視光線の長波長域、さらには近赤外線に感光するものとしては、銀塩写真や電子写真を挙げることができるが、これらは、塗工作業性、解像力などの点で問題がある。

また、長波長側の感光末端が500nm付近である従来の光

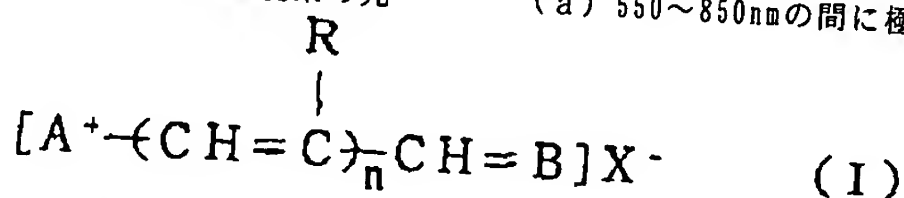
重合性組成物に使用されている色素等の光吸収成分を、可視光線の長波長域に吸収極大波長を有する色素に置き換えることで、感光波長域を長波長化することが可能な場合もあるが、十分な感度が得られない場合が多く、十分な感度を得られたとしても、その感度は経時的に低下するという問題点を有している。従って、新たな材料の開発、即ち、可視光線の長波長域から近赤外域に高い感光性を示す経時安定性の優れた光重合性組成物が望まれている。

10 (課題を解決するための手段)

本発明の目的は、可視光線の長波長域から近赤外域、即ち、600nm~900nmの光に対して高い感度を有し、なお、かつ経時安定性の優れた光重合性組成物を提供することにある。

即ち、本発明はエチレン性不飽和二重結合を有する付加重合可能な化合物と光重合開始剤よりなる光重合性組成物において、該光重合開始剤が

(a) 550~850nmの間に極大吸収波長を有する式

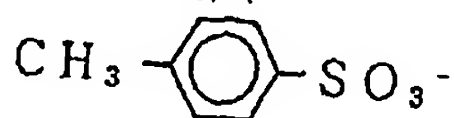


[式中、AおよびBはいずれも置換基を有してもよい窒素および硫黄含有複素環であり、Aの窒素原子は正の電荷を有し、X⁻はそのカウンターアニオンであり、Rは水素、炭素数1~3のアルキル基、フェニル基またはハロゲン原子であり、nは0~3の整数を示す。]

で表わされるシアニン系色素と

(b) ジアリールヨードニウム塩との組合せであることを特徴とする光重合性組成物を提供する。

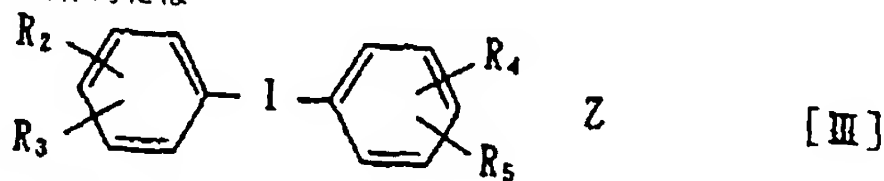
本発明に用いられるシアニン系色素(a)は式(I)で表わされる。式(I)中、AおよびBで表わされる窒素および硫黄含有複素環の例としてはチアゾール環、ベンゾチアゾール環、等が挙げられる。これらは置換基を有してもよい。式(I)中のAは正の電荷を有し、X⁻はそのカウンターアニオンを表わす。X⁻の具体的な例としてはハロゲン陰イオン、例えば、Cl⁻、Br⁻、I⁻等；無機陰イオン、例えば、BF₄⁻、PF₆⁻、ClO₄⁻等；有機陰イオン、例えば、CH₃COO⁻、CH₃SSO₃⁻、



等が挙げられる。このX⁻を除くシアニン系色素の具体例としては、3,3'-ジエチル-2,2'-チアカルボシアニン、3,3'-ジエチル-9-フェニル-2,2'-チアカルボシアニン、3,3'-ジエチル-2,2'-(6,7-6',7'-ジベンゾ)チアカルボシアニン、3,3'-ジエチル-9,11-ネオペンチレン-2,2'-チアジカルボシアニン、3,3'-ジエチル-2,2'-チアトリカルボシアニン、3,3'-ジエチル-5,5'-ジクロロ-11-ジフェニル

ルアミノ-10,12-エチレンチアトリカルボシアニン、3,3'-ジ(3-アセトキシプロピル)-11-ジフェニルアミノ-10,12-エチレン-5,6,-5',6'-ジベンゾチアトリカルボシアニン、1,5-ビス[3,4,5-トリメチルチアゾール(2)]ペンタメチンシアニン、3,3',9-トリエチル-2,2'-(4,5,4',5'-ジベンゾ)チアカルボシアニン、アンヒドロ-3,3'-ジカルボキシメチル-2,2'-チアカルボシアニン、2-[[3-アリル-4-オキソ-5-(3-n-プロピル-5,6-ジメチル-2-ベンゾチアゾリリデン)-エチリデン-2-チアゾリニリデン]メチル]3-エチル-4,5-ジフェニルチアゾリニウム、等が挙げられる。

本発明に用いるジアリールヨードニウム塩類(b)は、具体的には



40 [式中、R₁~R₅は同一または異なって、水素原子、ハロゲン原子(例えば塩素、臭素)低級アルキル基(例えばメチル、エチル、プロピル、t-ブチル)、低級アルコキシ基(例えばメトキシ、エトキシ、プロポキシ)またはニトロ基を表わし、Z⁻はハロゲンイオン(例えばCl⁻、Br⁻、I⁻)、水酸イオン、HSO₄⁻、PF₆⁻、AsF₆⁻またはSbF₆⁻を表わす。]である。一般式[III]で示される化合物は、例えばジフェニルヨードニウム、ビス(p-クロロフェニル)ヨードニウム、ジトリルヨードニウム、ビス(p-t-ブチルフェニル)ヨードニウム、ビス(m-ニトロフェニル)ヨードニウムなどのヨードニ

ウムのクロリド、ブロミド、テトラフルオロボレート、ヘキサフルオロホスフェート、ヘキサフルオロアルセネート、ヘキサフルオロアンチモネートなどが例示される。本発明の光重合性組成物は、基本的には上記シアニン系色素 (a) とジアリールヨードニウム塩 (b) とをエチレン性不飽和二重結合を有する付加重合可能な化合物 (c) に配合することにより得られる。エチレン性不飽和二重結合を有する付加重合が可能な化合物 (c) は、光重合開始剤の作用により付加重合して硬化し、実質的に不溶化をもたらすようなエチレン性不飽和二重結合を有する化合物である。そのような化合物の例としては、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、マレイン酸などの不飽和カルボン酸；エチレングリコール、テトラエチレングリコール、ネオペンチルグリコール、プロピレングリコール、1,2-ブタンジオール、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、トリペンタエリスリトールなどのポリヒドロキシ化合物と上記不飽和カルボン酸とのエステル；トリメチロールプロパンポリグリシジルエーテル、ペンタエリスリトールポリグリシジルエーテル、プロピレングリコールジグリシジルエーテル、エピクロロヒドリンと2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-プロパンとの反応物、フタル酸のジグリシジルエステルなどのエポキシドと上記不飽和カルボン酸との付加反応物；アクリルアミド、エチレンビスアクリルアミド、エチレンビスメタクリルアミド、ヘキサメチレンビスアクリルアミド、ヘキサメチレンビスメタクリルアミドなどのアクリルアミド類およびメタクリルアミド類が挙げられる。好ましくはアクリル酸エステル類またはメタクリル酸エステル類である。

成分 (a)、(b) および (c) より成る組成物で十分な感光性が得られるが、さらに高い感光性が必要な場合、必要に応じて式：



〔式中、 R_1 はフェニル基または置換フェニル基を示し、 Y は酸素原子、硫黄原子または $-NH-$ を示す。〕

で表わされる化合物 (d) を配合する。

(II) 式の化合物の具体例としては、フェノキシ酢酸、オークロルフェノキシ酢酸、チオフェノキシ酢酸、オークロルチオフェノキシ酢酸、 N -フェニルグリシン、 N -(p -メトキシフェニル)グリシンなどが挙げられる。

上記成分の配合量は成分 (c) 100g を基準として、成分 (a) は0.001~0.015モル、好ましくは0.002~0.008モルであり、成分 (b) は0.003~0.05モル、好ましくは0.01~0.03モルであり、成分 (d) は0.001~0.04モル、好ましくは0.003~0.02モルである。成分 (a)、

(b) および (d) が上記範囲より少ない場合は感光性が低下し、組成物の不溶化(硬化)に長時間を要する。多い場合は、貯蔵安定性の低下、あるいは形成される皮膜の強度や耐溶媒溶解性の低下をもたらす。

本発明の光重合性組成物は、必要に応じて高分子結合剤、熱重合防止剤、可塑剤、着色剤などを併用してよい。高分子結合剤は相溶性、皮膜形成性、現像性、接着性など種々の改善目的を有するものであり、その目的に応じて適宜の種類のものを選択すればよい。

本発明組成物は通常の方法で調製されてよい。例えば上述の必須成分および任意成分をそのまましくは必要に応じて溶媒(例えばメチルエチルケトン、アセトン、シクロヘキサノンなどのケトン系溶媒、酢酸エチル、酢酸ブチル、エチレングリコールジアセテートなどのエステル系溶媒、トルエン、キシレンなどの芳香族系溶媒、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、ブチルセロソルブなどのセロソルブ系溶媒、メタノール、エタノール、プロパノールなどのアルコール系溶媒、テトラヒドロフラン、ジオキサンなどのエーテル系溶媒、ジクロロメタン、クロロホルムなどのハロゲン系溶媒)を配合し、冷暗所にて例えば高速攪拌機を使用して混合することにより調製できる。

本発明組成物による感光層は、当該組成物を通常の方法に従い、例えばバーコーターあるいはスピンナーにより支持体上に塗布し、乾燥することにより形成することができる。なお、形成された感光層には、その表面保護と酸素による感度低下などの悪影響を防止するための公知技術が適用されてもよい。例えば感光層上に剥離可能な透明カバースートを設けたり、酸素透過性の小さいロウ状物質、水溶性またはアルカリ可溶性ポリマーなどによる被覆層を設けることもできる。

上記感光層を光照射で不溶化するのに使用する光源としては、半導体レーザ、ヘリウムネオンレーザ等の600nmより長波長の光を発する光源の他、アルゴンレーザ、ヘリウムカドミウムレーザ、クリプトンレーザなどのレーザ、超高圧水銀灯、高圧水銀灯、中圧水銀灯、メタルハライドランプ、タングステンランプなどの可視広線または紫外線を発生する汎用の光源が挙げられる。尚、光照射後、未露光部の感光層を取り除く際は、未露光部の感光層を溶解させ得る適宜の現像液を使用して行えばよい。

(発明の効果)

本発明の光重合性組成物は600~900nmの光に対して高い感度を有し、かつ経時安定性にも優れている。

(実施例)

本発明を実施例に基づいて更に詳細に説明する。本発明はこれら実施例に限定されない。

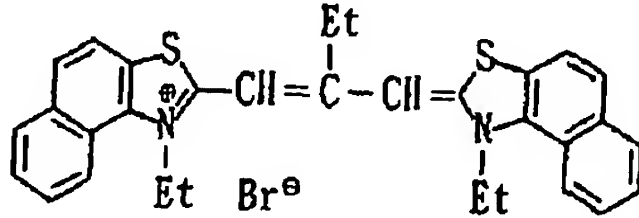
光重合性組成物の調製

アクリル系ポリマー (BF Goodrich社製、商品名カーボセットXL-44、重量平均分子量48,000、酸価75) 100部(重量部、以下同様)をメチルエチルケトン700部に溶解させた後、これにペンタエリスリトールトリアクリレート100部を溶解させて第1液を得た。

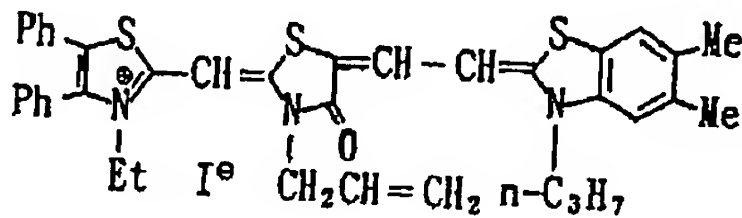
次に、第1表に示す割合で光重合開始剤(成分A~F)

をメチルセロソルブ300部とエチルアルコール300部の混合液に溶解させて第2液とし、その各々の全量を第1液に加え、よく攪拌して光重合性組成物の溶液（感光液）を得た。なお、光重合開始剤の成分D、Eは、それぞれ色素と組み合わせて光重合開始剤になることが公知で、本発明との比較のために用いた。
用いた成分A～Eを以下に挙げる。

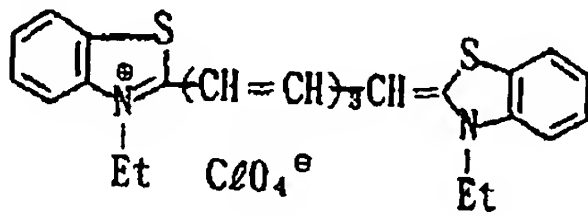
A-1



A-2



A-3



B-1: ジフェニルヨードニウムクロライド

B-2: ジフェニルヨードニウムテトラフルオロボレート

第

1

表

	光重合開始剤(mmol) ¹⁾					感度(mJ/cm ²) ²⁾		経時安定性 (40℃で50日間貯蔵後)
	A	B	C	D	E	630nm	800nm	
実施例 1	A-1 7.5	B-1 2.0	—	—	—	2.0	未測定	変化なし
〃 2	A-2 3.0	B-1 2.0	—	—	—	2.0	〃	〃
〃 3	A-2 3.0	B-1 2.0	—	—	—	1.4	〃	〃
〃 4	A-2 3.0	B-2 2.0	—	—	—	1.0	〃	〃
〃 5	A-2 3.0	B-1 2.0	1.0	—	—	0.7	〃	〃
〃 6	A-3 3.0	B-1 2.0	—	—	—	未測定	2.0	〃
〃 7	A-3 3.0	B-1 2.0	1.0	—	—	〃	1.4	〃
比較例 1	A-2 3.0	—	—	1.3	—	1.4	未測定	14日後に感度が初期の8分の1に低下、感光層の色が退色
比較例 2	A-2 3.0	—	—	—	0.5	2.0	〃	6日後、感光層が現像液に不溶。感光層の色が退色

C: N-フェニルグリシン

D: 2,4,6-トリス(トリクロロメチル)-1,3,5-トリアジン

E: 3,3',4,4'-テトラ(tert-ブチルパーオキシカルボニル)ベンゾフェノン

試験板の作製

アルミニウム支持体上にバーコーターを用いて塗布量が乾燥時に2g/m²になるように上記感光液を塗布し、60℃の乾燥器中で3分間乾燥した。厚さ2.0μmの感光層が得られた。この感光層上に、バーコーターを用いて5%ポリビニルアルコール(ケン化度88%、重合度500)水溶液を厚さ2.0μmになるように塗布してオーバコート層を設け、試験板を得た。

感光性(感度)と経時安定性の測定

コダック社製ステップタブレットNo.2(21ステップ)と上記試験板を重ね合わせ、ウシオ電機社製150Wキセノンランプの光から東芝Y-47フィルターと東芝KL-63フィルターを通して取り出した630nm前後の波長の光(光強度2.0mW/cm²)、あるいは、東芝Y-47フィルターと東芝KL-80フィルターを通して取り出した800nm前後の波長の光(光強度1.0mW/cm²)をその上から30秒間照射した。次に、光照射した試験板の未硬化部を1重量%炭酸ナトリウム水溶液中で溶出し、光硬化した段数に基づいて硬化に必要な露光エネルギーを算出し、その値を「感度」とした。また、試験板の「経時安定性」を知るために、試験板を室温40℃の暗所に50日間貯蔵後の感度等の変化を調べた。感度および経時安定性の結果を第1表に示す。

	光重合開始剤(mmol) ¹⁾					感度(mJ/cm ²) ²⁾		経時安定性 (40°Cで50日間貯蔵後)
	A	B	C	D	E	630nm	800nm	
比較例 3	A-3 3.0	—	—	1.3	—	未測定	2.0	14日後に感度が初期の6分の1に低下、感光層の色が退色
比較例 4	A-3 3.0	—	—	—	0.5	//	4.0	6日後、感光層が現像液に不溶。感光層の色が退色

- 1) ペンタエリスリトールトリアクリレート100gに対する割合
 2) 数値が小さいほど感光性が高いことを示す

フロントページの続き

- (72)発明者 滝本 靖之
 大阪府寝屋川市池田中町19番17号
 日本ペイント株式会社内
- (56)参考文献 特開昭60-76735(JP, A)
 特開昭60-76503(JP, A)
 特開昭62-150242(JP, A)